

2E07

遷移密度フラグメント相互作用を用いた分散力計算

(神戸大院・システム情報*) ○藤本和宏*

Transition-density-fragment interaction for dispersion energy calculations

(Kobe Univ.*) ○Kazuhiro J. Fujimoto*

【序】 ファンデルワールス (VDW) 相互作用は分子間相互作用の一つである。この相互作用は極性分子にだけでなく非極性分子に対しても働き、原子や分子の会合体形成において重要な役割を果たしていることが知られている。最も有名な現象の一つは、ヘリウム 2 量体の形成である。ヘリウムは一般に単量体 (原子) として存在するが、非常に低い温度において 2 量体を形成することが知られている。この現象にはヘリウム原子間に働く弱い VDW 相互作用が関与している。極低温の下では原子の熱運動の影響が小さくなるため、弱い VDW 相互作用が 2 量体形成に寄与できるのである。

VDW 相互作用とは一般的に配向力、誘起力、分散力の 3 つを指すが、分散力がヘリウムの 2 量体形成における主因であることが分かっている。配向力と誘起力の起源は永久双極子や誘起双極子の間に働く相互作用であるのに対し、分散力は量子力学的な電子の瞬間的揺らぎによる相互作用と解釈されている。分散力の記述は Eisenshitz と London によって初めて行われたため、しばしば London 力とも呼ばれている[1]。

分散力を記述するためには、分子間における異なる状態間のクーロン相互作用を計算する必要がある。London らはこのクーロン相互作用の計算を直接は行わず、その代わりに双極子分極率を用いた近似を導入した[1]。その結果、分散力の式 (2 次の摂動) を簡略化することに成功した。London の式は現在では分散力の実用的な計算手法として広く利用されるようになっている。

【結果】 本発表では、遷移密度フラグメント相互作用 (Transition-density-fragment interaction, TDFI) を用いた分散力計算法を示す。TDFI 法は電子的カップリングの一つである擬クーロン相互作用を記述するために開発された手法である。これまでに、励起エネルギー移動[2,3]やエキシトン結合型の CD スペクトル[4]、クリスタロクロミー[5]に対して TDFI 法は適用されてきた。これらの研究の中で、TDFI 法は双極子・双極子近似や TrESP 法よりも精度よく擬クーロン相互作用を記述できることを示してきた。また、分子間の self consistency を満たすために採用している DFI 法[6]が、計算精度の向上に寄与していることも示してきた[4]。本研究では以下に示す分散力に対して TDFI 法を使用した。

$$E_{\text{Disp}} = - \sum_{p>0} \sum_{q>0} \frac{\left| \langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_U | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle \right|^2}{\Delta E_{0p}^I + \Delta E_{0q}^J} \quad (1)$$

ここで、 $\langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_U | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle$ は異なる状態間のクーロン相互作用を表し、 ΔE_{0p}^I と ΔE_{0q}^J はそれぞれ分

子 I と J の励起エネルギーを表す。TDFI 法を適用すると式(1)のクーロン相互作用は以下のように記述される。

$$\langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_{IJ} | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle = \sum_{\nu, \mu \in I} \sum_{\lambda, \sigma \in J} (P_{p0}^I)_{\nu\mu} (P_{q0}^J)_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) \quad (2)$$

ここで $(P_{p0}^X)_{\nu\mu}$ は分子 X ($X=I$ or J) の基底状態から p 番目の励起状態への遷移に関する遷移密度行列を表し、 $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ は原子軌道表現の 2 電子積分を表す。式(1)に現れる励起エネルギーは分子単量体のものではなく、分子間相互作用による分極効果を取り入れた励起エネルギーであることに注意してほしい。遷移密度行列に関しても分子間相互作用の影響を取り入れたものである。これらの計算は DFI 法によって実行した。

本手法をヘリウム 2 量体とメタン 2 量体に対して適用したところ、どちらの系に対しても CCSD(T)によって算出された値を高精度で再現することに成功した (Fig. 1)。また、CIS 法と TD-rCAM-B3LYP 法の使用による TDFI 計算の結果にはあまり差が生じないことが分かった。次に、分子間相互作用によって生じる分極効果の影響を評価するため、気相中の計算によって得られた遷移密度と励起エネルギーを使用して分散力計算を行った (TDFI0)。その結果、TDFI0 計算により得られた値は TDFI 計算のものと比べて負に大きな値となった (Fig. 1b)。この結果より、分散力計算の際、遷移密度や励起エネルギーに対して分極効果を考慮する必要があることが分かった。

本発表では、計算コストを軽くするための近似と適用結果についても述べる予定である。

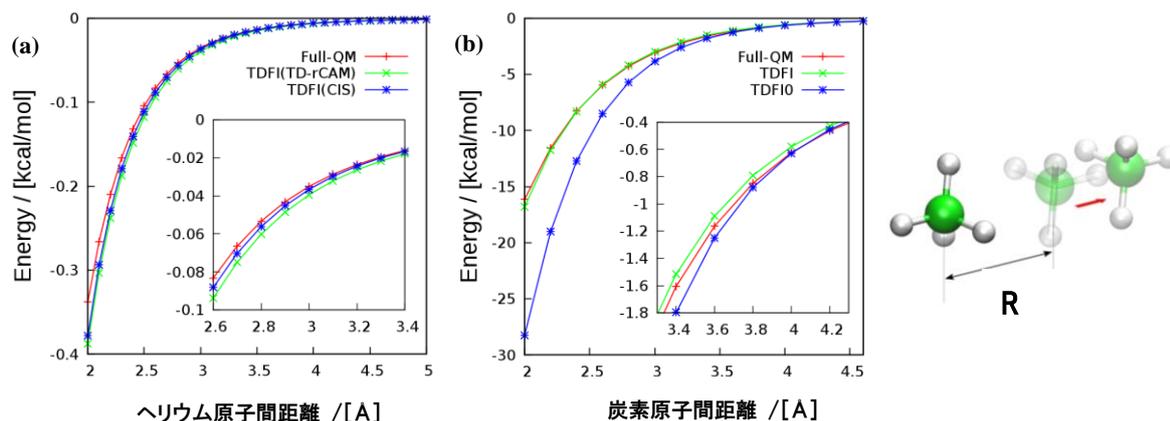


Fig. 1. Dispersion energies of (a) helium dimer and (b) methane dimer.

References:

- [1] R. Eisenshitz and F. London, *Z. Phys.* **60**, 491 (1930).
- [2] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [3] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [4] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 124101 (2010).
- [5] K. J. Fujimoto and C. Kitamura, *J. Chem. Phys.* **139**, 084511 (2013).
- [6] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).